



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 40 08 181 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁵:
C 07 D 487/04
C 07 D 249/14
A 01 N 43/90

⑳ Aktenzeichen: P 40 08 181.8
㉔ Anmeldetag: 12. 3. 90
㉕ Offenlegungstag: 19. 9. 91

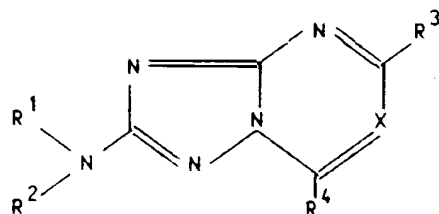
DE 40 08 181 A 1

㉔ Anmelder:
Schering AG Berlin-Bergkamen, 1000 Berlin, DE

㉕ Erfinder:
Wegner, Peter, Dr.; Egner, Ursula, Dr.; Saenger,
Wolfram, Prof. Dr.; Gerbling, Klaus-Peter, Dr.;
Johann, Gerhard, Dr.; Rees, Richard, Dr., 1000
Berlin, DE

㉖ Substituierte 2-Amino-1,2,4-Triazolo[1,5-a]pyrimidine und -triazine, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Mittel mit herbizider Wirkung

㉗ Die Erfindung betrifft neue substituierte 2-Amino-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyrimidine und -triazine der allgemeinen Formel I



in der R¹, R², R³, R⁴ und X die in der Beschreibung genannten Bedeutungen haben, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Mittel mit herbizider Wirkung.

DE 40 08 181 A 1

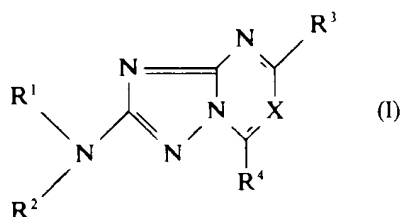
Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue substituierte 2-Amino-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyrimidine und -triazine, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Mittel mit herbizider Wirkung.

Es ist bereits bekannt, daß als 1,2,4-Triazolo[1,5-a]pyrimidinderivate eine herbizide Wirkung besitzen (EP-Anmeldung 01 42 152). Häufig ist jedoch die Herbizidwirkung der bekannten Verbindungen nicht ausreichend, beziehungsweise es treten bei entsprechender Herbizidwirkung Selektivitätsprobleme in landwirtschaftlichen Hauptkulturen auf.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von neuen Verbindungen, die diese Nachteile nicht aufweisen und die in ihren biologischen Eigenschaften den bisher bekannten Verbindungen überlegen sind.

Es wurde nun gefunden, daß substituierte 2-Amino-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyrimidine und -triazine der allgemeinen Formel I



in der

R¹ ein Wasserstoffatom, einen C₁–C₂₀-Alkylrest, einen ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₄-Alkylthio, Amino, C₁–C₄-Alkylamino, Di-C₁–C₄-alkylamino, Nitro, Halogen, Cyano oder Phenyl substituierten C₁–C₂₀-Alkylrest, einen C₂–C₂₀-Alkenylrest, einen ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₄-Alkylthio, Amino, C₁–C₄-Alkylamino, Di-C₁–C₄-alkylamino, Nitro, Halogen, Cyano oder Phenyl substituierten C₂–C₂₀-Alkenylrest, einen C₂–C₂₀-Alkylrest, einen ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₄-Alkylthio, Amino, C₁–C₄-Alkylamino, Di-C₁–C₄-alkylamino, Nitro, Halogen, Cyano oder Phenyl substituierten C₂–C₂₀-Alkylrest, einen C₃–C₈-Cycloalkylrest, einen ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₄-Alkylthio, Amino, C₁–C₄-Alkylamino, Di-C₁–C₄-alkylamino, Nitro, Trifluormethyl, Halogen, Cyano oder Phenyl substituierten C₃–C₈-Cycloalkylrest, einen C₄–C₈-Cycloalkenylrest oder einen ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₄-Alkylthio, Amino, C₁–C₄-Alkylamino, Di-C₁–C₄-alkylamino, Nitro, Trifluormethyl, Halogen, Cyano oder Phenyl substituierten C₄–C₈-Cycloalkenylrest,

R² einen C₁–C₂₀-Alkylrest, einen ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₄-Alkylthio, Amino, C₁–C₄-Alkylamino, Di-C₁–C₄-alkylamino, Nitro, Halogen, Cyano oder Phenyl substituierten C₁–C₂₀-Alkylrest, einen C₂–C₂₀-Alkenylrest, einen ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₄-Alkylthio, Amino, C₁–C₄-Alkylamino, Di-C₁–C₄-alkylamino, Nitro, Halogen, Cyano oder Phenyl substituierten C₂–C₂₀-Alkenylrest, einen C₂–C₂₀-Alkylrest, einen ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₄-Alkylthio, Amino, C₁–C₄-Alkylamino, Di-C₁–C₄-alkylamino, Nitro, Trifluormethyl, Halogen, Cyano oder Phenyl substituierten C₃–C₈-Cycloalkylrest, einen ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₄-Alkylthio, Amino, C₁–C₄-Alkylamino, Di-C₁–C₄-alkylamino, Nitro, Trifluormethyl, Halogen, Cyano oder Phenyl substituierten C₄–C₈-Cycloalkenylrest,

R³ ein Wasserstoffatom, einen C₁–C₄-Alkylrest, einen Halogen-C₁–C₄-alkylrest, einen C₁–C₄-Alkoxyrest, einen Halogen-C₁–C₄-alkoxyrest, einen C₁–C₄-Alkoxy-C₁–C₄-alkylrest, einen C₁–C₄-Alkylthio, einen Halogen-C₁–C₄-alkylthio, einen C₁–C₄-Alkylaminorest, einen Di-C₁–C₄-alkylaminorest, ein Halogenatom, eine Hydroxygruppe, eine Mercaptogruppe oder eine Nitrilgruppe,

R⁴ ein Wasserstoffatom, einen C₁–C₄-Alkoxyrest, einen Halogen-C₁–C₄-alkoxyrest, einen C₁–C₄-Alkoxy-C₁–C₄-alkylrest, einen C₁–C₄-Alkylthio, einen Halogen-C₁–C₄-alkylthio, einen C₁–C₄-Alkylaminorest, einen Di-C₁–C₄-alkylaminorest, ein Halogenatom, eine Hydroxygruppe, eine Mercaptogruppe oder eine Nitrilgruppe.

X ein Stickstoffatom oder eine Gruppe –CR⁵ und

R⁵ ein Wasserstoffatom, einen C₁–C₄-Alkylrest, einen Halogen-C₁–C₄-alkylrest, einen C₁–C₄-Alkoxyrest, einen Halogen-C₁–C₄-alkoxyrest, einen C₁–C₄-Alkoxy-C₁–C₄-alkylrest, einen C₁–C₄-Alkylthio, einen Halogen-C₁–C₄-alkylthio, einen C₁–C₄-Alkylaminorest, einen Di-C₁–C₄-alkylaminorest, ein Halogenatom, eine Hydroxygruppe, eine Mercaptogruppe oder eine Nitrilgruppe

bedeuten, eine interessante herbizide Wirkung zeigen.

Die Bezeichnung "Halogen" umfaßt Fluor, Chlor, Brom und Jod.

"Halogenalkyl", "Halogenalkoxy" oder "Halogenalkylthio" bedeutet, daß ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Fluor, Chlor, Brom oder Jod ersetzt sind.

Unter den Begriffen "Alkyl", "Alkenyl" und "Alkyl" sind sowohl geradkettige als auch verzweigte Kohlenwas-

serstoffreste zu verstehen.

Als besonders wirksam haben sich solche Verbindungen der allgemeinen Formel I erwiesen, bei denen

R¹ ein Wasserstoffatom,

R² einen verzweigten C₃–C₆-Alkylrest, einen C₅–C₆-Cycloalkylrest oder einen Benzylrest,

R³ einen Methylrest,

R⁴ ein Wasserstoffatom,

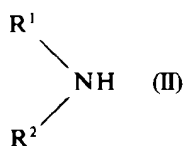
X eine Gruppe –CR⁵ und

R⁵ ein Wasserstoffatom

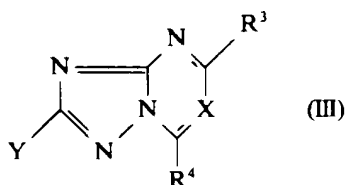
bedeuten.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel I können zum Beispiel hergestellt werden, indem man

A) Verbindungen der allgemeinen Formel II

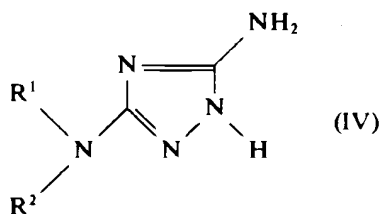


in der R¹ und R² die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen haben, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel III

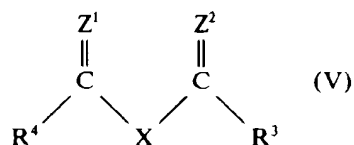


in der R³, R⁴ und X die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen haben und Y für ein Halogenatom oder eine Alkylsulfonylgruppe steht, in einem geeigneten Lösungsmittel in Gegenwart eines Katalysators und/oder eines säurebindenden Mittels umgesetzt, oder

B) Verbindungen der allgemeinen Formel IV

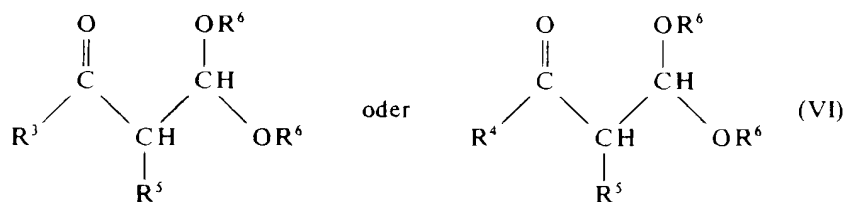


in der R¹ und R² die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen haben, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel V

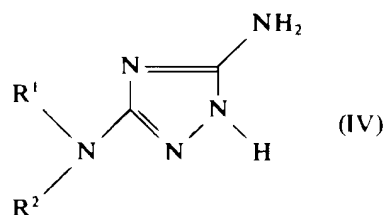


in der R³, R⁴ und X die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen haben und Z¹ und Z² für Sauerstoff oder Schwefel stehen, gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungsmittels kondensiert, oder

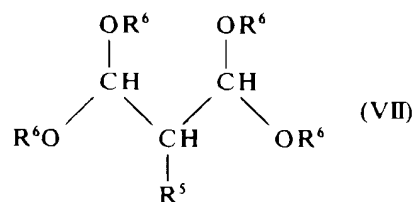
C) Acylacetale der allgemeinen Formeln VI



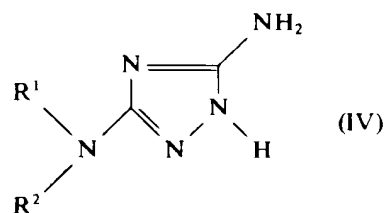
in denen R^3 , R^4 und R^5 die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen haben und R^6 für $\text{C}_1 - \text{C}_4$ -Alkyl steht, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel IV



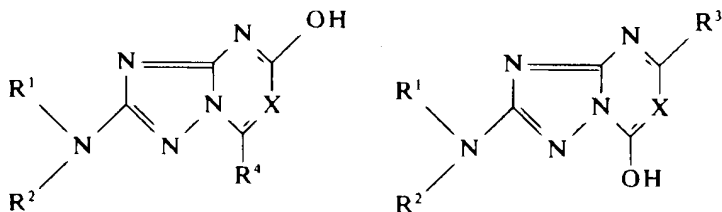
in der R^1 und R^2 die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen haben, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umgesetzt, wobei Verbindungen der allgemeinen Formel I erhalten werden, bei denen R^3 oder R^4 ein Wasserstoffatom bedeuten und X für eine Gruppe $-\text{CR}^5$ steht, oder
D) Verbindungen der allgemeinen Formel VII



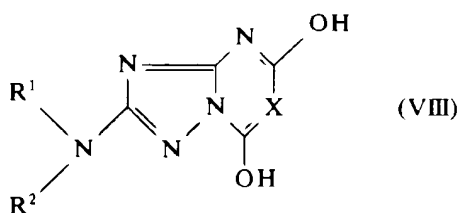
in der R^5 die unter der allgemeinen Formel I angegebene Bedeutung hat und R^6 für $\text{C}_1 - \text{C}_4$ -Alkyl steht, mit Verbindungen der allgemeinen Formel IV



in der R^1 und R^2 die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen haben, gegebenenfalls unter Verwendung eines Verdünnungsmittels, umgesetzt, wobei Verbindungen der allgemeinen Formel I erhalten werden, bei denen R^3 und R^4 ein Wasserstoffatom bedeuten und X für eine Gruppe $-\text{CR}^5$ steht, oder
E) Verbindungen der allgemeinen Formeln VIII

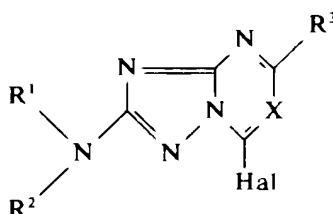
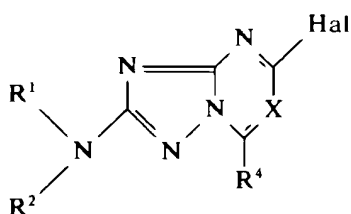


oder

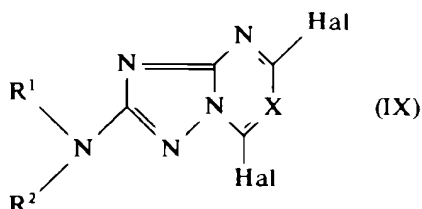


in denen R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und X die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen haben, mit einem Halogenierungsmittel in einem Verdünnungsmittel und gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators umgesetzt, wobei Verbindungen der allgemeinen Formel I erhalten werden, bei denen R^3 und/oder R^4 Halogen bedeuten, oder

F) Verbindungen der allgemeinen Formeln IX



oder



bei denen R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und X die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen haben und Hal für ein Halogenatom steht, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel X



in der R^7 für C_1-C_4 -Alkyl oder Halogen- C_1-C_4 -alkyl und Z für Sauerstoff oder Schwefel stehen, in einem Lösungsmittel in Gegenwart eines Säureakzeptors umgesetzt, wobei Verbindungen der allgemeinen Formel I erhalten werden, bei denen R^3 und/oder R^4 die Gruppe $-Z-R^7$ bedeuten.

Die einzelnen Verfahrensvarianten werden vorzugsweise in Gegenwart eines Verdünnungsmittels durchgeführt. Zu diesem Zweck können sämtliche gegenüber den verwendeten Reagenzien inerte Lösungsmittel verwendet werden.

Beispiele für solche Lösungsmittel beziehungsweise Verdünnungsmittel sind Wasser, aliphatische, alicyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, die jeweils gegebenenfalls chloriert sein können, wie zum Beispiel Hexan, Cyclohexan, Petrolether, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Ethylenchlorid und Trichlorethylen, Ether, wie zum Beispiel Diisopropylether, Dibutylether, Propylenoxid, Dioxan und Tetrahydrofuran, Ketone, wie zum Beispiel Aceton, Methyläthylketon, Methylisopropylketon und Methylisobutylketon, Nitrile, wie zum Beispiel Acetonitril und Propionitril, Alkohole, wie zum Beispiel Methanol, Ethanol, Isopropanol, Butanol und Ethylenglycol, Ester, wie zum Beispiel Ethylacetat und Amylacetat, Säureamide, wie zum Beispiel Dimethylformamid und Dimethylacetamid, Sulfoxide und Sulfone, wie zum Beispiel Dimethylsulfoxid und Sulfolan, und Basen, wie zum Beispiel Pyridin.

Die Gegenwart eines Reaktionskatalysators kann von Vorteil sein. Als Katalysatoren sind Kaliumjodid und Oniumverbindungen geeignet, wie quaternäre Ammonium-, Phosphonium- und Arsoniumverbindungen sowie Sulfoniumverbindungen. Ebenfalls geeignet sind Polyglycolether, insbesondere cyclische, wie zum Beispiel 18-Krone-6, und tertiäre Amine, wie zum Beispiel Tributylamin. Bevorzugte Verbindungen sind quaternäre Ammoniumverbindungen, wie zum Beispiel Benzyltriethylammoniumchlorid und Tetrabutylammoniumbromid.

Die Reaktionen lassen sich bei dem Druck der Umgebung durchführen, wenngleich sie auch bei erhöhtem beziehungsweise vermindertem Druck durchgeführt werden können.

Die Verfahrensvariante A) wird bevorzugt in aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Benzol, Toluol oder Xylol, halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid oder Chloroform, Alkoholen, wie Methanol, Etha-

nol oder Isopropanol, Ethern, wie Ethylether, Isopropylether, Tetrahydrofuran oder 1,4-Dioxan, Ketonen, wie Aceton oder Methylethylketon, Ester, wie Methylacetat oder Ethylacetat, polaren aprotischen Lösungsmitteln, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder Dimethylsulfoxid, Sulfonen, wie Sulfolan, und in anderen Lösungsmitteln, wie Acetonitril oder Wasser, durchgeführt.

5 Als Base kann ein Alkalimetall, wie Natrium oder Kalium, ein Alkali- oder Erdalkalimetallhydrid, wie Natriumhydrid, Kaliumhydrid oder Calciumhydrid, ein Karbonat, wie Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat, ein Metallhydroxid, wie Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid, oder ein Alkalimetallalkoholat, wie Natriummethylat oder Kalium-tert.-butylat, verwendet werden.

Die Reaktion wird vorzugsweise in einem Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und dem Siedepunkt des Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches durchgeführt. Die Reaktionszeit beträgt 1 bis 24 Stunden.

Die Reaktion kann aber auch in Anwesenheit eines Lösungsmittels, in einem Temperaturbereich von 120 bis 160°C, unter Verwendung eines Alkalimetallcarbonats, wie wasserfreies Kaliumcarbonat, durchgeführt werden.

Die Verfahrensvariante B) wird bevorzugt in Gegenwart von Alkoholen, wie zum Beispiel Methanol, Ethanol, 15 Propanol und Isopropanol, Carbonsäuren, wie zum Beispiel Essigsäure oder Propionsäure, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid oder N-Methylpyrrolidon durchgeführt.

Das Verhältnis der Reaktionspartner der allgemeinen Formeln IV und V beträgt vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 5 (bezogen auf das Ausgangsmaterial der Formel IV) und ist in diesem Bereich variierbar. Im Falle der Umsetzung von Verbindungen der allgemeinen Formel IV mit unsymmetrischen Ketonen der allgemeinen Formel V ($R^3 \neq R^4$) läßt sich durch Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen der Reaktionsablauf derart lenken, daß von den zwei 20 möglichen Isomeren der allgemeinen Formel I ($R^3 \neq R^4$) eines bevorzugt gebildet wird. Unter sauren Reaktionsbedingungen, wie zum Beispiel in Essigsäure, werden in der Regel andere Isomere erhalten als unter basischen Bedingungen, wie zum Beispiel Natriummethylat in Ethanol.

Eventuell anfallende Regioisomere lassen sich durch Kristallisation oder Chromatographie trennen.

25 Die Verfahrensvariante C) wird entsprechend den Bedingungen der Reaktionsvariante B) durchgeführt. Durch die Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen bei der Umsetzung von Acylacetaten der allgemeinen Formeln VI mit Verbindungen der allgemeinen Formel IV, beispielsweise durch saure beziehungsweise basische Katalysatoren, lassen sich die Isomere der Formel I, in der R^3 oder R^4 Wasserstoff bedeutet, selektiv herstellen.

Eventuell anfallende Isomere lassen sich auch hier durch Kristallisation oder Chromatographie trennen.

30 Die Verfahrensvariante D) läßt sich entsprechend den Bedingungen der Variante C) durchführen.

Die Verfahrensvariante E) wird so durchgeführt, daß man die Verbindungen der allgemeinen Formeln VIII (mit R^3 und/oder $R^4 = OH$) in einem geeigneten Lösungsmittel mit einem Halogenierungsmittel, wie zum Beispiel Phosphoroxychlorid, Phosphoroxybromid, Phosphorpentachlorid oder Thionylchlorid, umsetzt oder die Verbindungen der allgemeinen Formel VIII in dem Halogenierungsmittel, das zugleich als Lösungsmittel verwendet wird, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators, wie zum Beispiel Dimethylanilin, umsetzt.

Die Verfahrensvariante F) wird bevorzugt so durchgeführt, daß man Verbindungen der allgemeinen Formeln IX (R^3 und/oder $R^4 = Hal$) mit Nucleophilen der Formel $H-Z-R^7$ in Gegenwart von Basen oder auch deren Salze, wie zum Beispiel Metallalkoholate, Metallmercaptane und Metallamide, in geeigneten polaren Lösungsmitteln, wie Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid oder N-Methylpyrrolidon, umsetzt.

40 Die Verbindungen der allgemeinen Formeln III und IV sind in der Literatur beschrieben oder können nach in der Literatur angegebenen Verfahren hergestellt werden.

Die nach den oben genannten Verfahren hergestellten erfindungsgemäßen Verbindungen können nach den üblichen Verfahren aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden, beispielsweise durch Abdestillieren des eingesetzten Lösungsmittels bei normalem oder vermindertem Druck, durch Ausfällen mit Wasser oder durch 45 Extraktion.

Ein erhöhter Reinheitsgrad kann in der Regel durch säulenchromatographische Aufreinigung sowie durch fraktionierte Destillation oder Kristallisation erhalten werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen stellen in der Regel farb- und geruchlose Flüssigkeiten sowie Kristalle dar, die wenig löslich in Wasser und in aliphatischen Kohlenwasserstoffen, wie Petrolether, Hexan, Pentan und Cyclohexan, gut löslich in halogenierten Kohlenwasserstoffen, wie Chloroform, Methylenchlorid und Tetrachlorkohlenstoff, aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Benzol, Toluol und Xylol, Ethern, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, Carbonsäurenitrilen, wie Acetonitril, Alkoholen, wie Methanol und Ethanol, Carbonsäureamiden, wie Dimethylformamid, und Sulfoxiden, wie Dimethylsulfoxid, sind.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen zeigen eine gute herbizide Wirkung bei breitblättrigen Unkräutern und Gräsern. Ein selektiver Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist in verschiedenen Kulturen möglich, zum Beispiel in Raps, Rüben, Sojabohnen, Baumwolle, Reis, Gerste, Weizen und anderen Getreidearten. Dabei sind einzelne Wirkstoffe als Selektivherbizide in Rüben, Baumwolle, Soja und Getreide besonders geeignet. Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, wie zum Beispiel Forst-, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen, und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können zum Beispiel bei den folgenden Pflanzengattungen verwendet werden:

Dikotyle Unkräuter der Gattungen Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Brassica, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Lamium, Veronica, Abutilon, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea und Chrysanthemum.

Monokotyle Unkräuter der Gattungen Avena, Alopecurus, Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Poa, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Cyperus, Agropyron, Sagittaria, Monochoria, Fimbristylis, Eleocharis,

Ischaemum und Apera.

Die Aufwandmengen schwanken je nach Anwendungen im Vor- und Nachauflauf in Grenzen zwischen 0,001 bis 5 kg/ha.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können auch als Defoliant, Desiccant und als Krautabtötungsmittel verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können entweder allein, in Mischung miteinander oder mit anderen Wirkstoffen angewendet werden. Gegebenenfalls können andere Pflanzenschutz- oder Schädlingsbekämpfungsmittel je nach dem gewünschten Zweck zugesetzt werden. Sofern eine Verbreiterung des Wirkungsspektrums beabsichtigt ist, können auch andere Herbizide zugesetzt werden. Beispielsweise eignen sich als herbizid wirksame Mischungspartner diejenigen Wirkstoffe, die in Weed Abstracts, Vol. 38, No. 11, 1989, unter dem Titel "List of common names and abbreviations employed for currently used herbicides and plant growth regulators in Weed Abstracts" aufgeführt sind.

Eine Förderung der Wirkintensität und der Wirkungsgeschwindigkeit kann zum Beispiel durch wirkungssteigernde Zusätze, wie organische Lösungsmittel, Netzmittel und Öle, erzielt werden. Solche Zusätze lassen daher gegebenenfalls eine Verringerung der Wirkstoffdosierung zu.

Zweckmäßig werden die gekennzeichneten Wirkstoffe oder deren Mischungen in Form von Zubereitungen, wie Pulvern, Streumitteln, Granulaten, Lösungen, Emulsionen oder Suspensionen, unter Zusatz von flüssigen und/oder festen Trägerstoffen beziehungsweise Verdünnungsmitteln und gegebenenfalls Haft-, Netz-, Emulgier- und/oder Dispergierhilfsmitteln angewandt.

Geeignete flüssige Trägerstoffe sind zum Beispiel aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylol, Cyclohexanon, Isophoron, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, weiterhin Mineralölfraktionen und Pflanzenöle.

Als feste Trägerstoffe eignen sich Mineralien, zum Beispiel Bentonit, Silicagel, Talkum, Kaolin, Attapulgit, Kalkstein, und pflanzliche Produkte, zum Beispiel Mehle.

An oberflächenaktiven Stoffen sind zu nennen zum Beispiel Calciumligninsulfonat, Polyethylenalkylphenylether, Naphthalinsulfonsäuren und deren Salze, Phenolsulfonsäuren und deren Salze, Formaldehydkondensate, Fettalkoholsulfate sowie substituierte Benzolsulfonsäure und deren Salze.

Der Anteil des beziehungsweise der Wirkstoffe(s) in den verschiedenen Zubereitungen kann in weiten Grenzen variieren. Beispielsweise enthalten die Mittel etwa 10 bis 90 Gewichtsprozent Wirkstoff, etwa 90 bis 10 Gewichtsprozent flüssige oder feste Trägerstoffe sowie gegebenenfalls bis zu 20 Gewichtsprozent oberflächenaktive Stoffe.

Die Ausbringung der Mittel kann in üblicher Weise erfolgen, zum Beispiel mit Wasser als Träger in Spritzbrühmengen etwa 100 bis 1000 Liter/ha. Eine Anwendung der Mittel im sogenannten Low-Volume und Ultra-Low-Volume-Verfahren ist ebenso möglich wie ihre Applikation in Form von sogenannten Mikrogranulaten.

Die Herstellung dieser Zubereitungen kann in an sich bekannter Art und Weise, zum Beispiel durch Mahl- oder Mischverfahren, durchgeführt werden. Gewünschtenfalls können Zubereitungen der Einzelkomponenten auch erst kurz vor ihrer Verwendung gemischt werden, wie es zum Beispiel im sogenannten Tankmixverfahren in der Praxis durchgeführt wird.

Zur Herstellung der verschiedenen Zubereitungen werden zum Beispiel die folgenden Bestandteile eingesetzt:

A) Spritzpulver

1.)

25 Gewichtsprozent Wirkstoff

60 Gewichtsprozent Kaolin

10 Gewichtsprozent Kieselsäure

5 Gewichtsprozent einer Mischung aus dem Calciumsalz der Ligninsulfonsäure und dem Natriumsalz des N-Methyl-N-oley-aurins

2.)

40 Gewichtsprozent Wirkstoff

25 Gewichtsprozent Tonmineralien

25 Gewichtsprozent Kieselsäure

10 Gewichtsprozent einer Mischung aus dem Calciumsalz der Ligninsulfonsäure und Alkylphenylpolyglycolethern

B) Paste

45 Gewichtsprozent Wirkstoff

5 Gewichtsprozent Natriumaluminiumsilikat

15 Gewichtsprozent Cetylpolyglycolether mit 8 Mol Ethylenoxid

2 Gewichtsprozent Spindelöl

10 Gewichtsprozent Polyethylenglycol

23 Gewichtsprozent Wasser

C) Emulsionskonzentrat

25 Gewichtsprozent Wirkstoff

15 Gewichtsprozent Cyclohexanon

55 Gewichtsprozent Xylol

5 Gewichtsprozent einer Mischung aus dem Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und Nonylphenyl-

polyoxyethylen

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen:

Beispiel 1

2-tert.-Butylamino-5-methyl-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyrimidin

1,4 g (9 mMol) 3-Amino-5-tert.-butylamino-1,2,4-triazol werden in 100 ml Toluol suspendiert und anschließend 1,3 g (9,9 mMol) Acetacetaldehyddimethylacetal und 60 mg p-Toluolsulfonsäure hinzugefügt. Nach 16 Stunden Rühren bei Raumtemperatur entsteht eine klare, gelbe Lösung. Diese wird im Vakuum bei Raumtemperatur eingedampft, und die entstandenen Kristalle werden aus Diisopropylether umkristallisiert.

Ausbeute: 1,8 g = 97% der Theorie

FP.: 165–167°C

In analoger Weise wurden auch die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen hergestellt:

Beispiel	Name	Physikalische Konstante
2	2-Isopropylamino-5-methyl-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyrimidin	Fp.: 177–179°C
3	2-Ethylamino-5-methyl-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyrimidin	Fp.: 130–131°C
4	2-(tert.-Butylamino)-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyrimidin	Fp.: 164–167°C
5	2-Cyclohexylamino-5-methyl-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyrimidin	Fp.: 149–151°C
6	2-Benzylamino-5-methyl-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyrimidin	Fp.: 159–160°C
7	2-(2,2-Dimethylpropylamino)-5-methyl-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyrimidin	Fp.: 161–163°C
8	5-Cyclopentylamino-5-methyl-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyrimidin	Fp.: 157–160°C

Die folgenden Beispiele erläutern die Anwendungsmöglichkeiten der erfindungsgemäßen Verbindungen:

Beispiel A

Im Gewächshaus wurden die aufgeführten Pflanzenspezies vor dem Auflaufen mit den aufgeführten Verbindungen in einer Aufwandmenge von 0,3 kg Wirkstoff/ha behandelt. Die Verbindungen wurden zu diesem Zweck als Emulsionen oder Suspensionen mit 500 Litern Wasser/ha gleichmäßig über den Boden versprüht. Hier zeigte drei Wochen nach der Behandlung die erfindungsgemäße Verbindung eine ausgezeichnete Wirkung gegen das Unkraut. Das Vergleichsmittel zeigte nicht die gleichhohe Wirksamkeit.

In der folgenden Tabelle bedeuten:

0 = keine Schädigung
 1 = 1–24% Schädigung
 2 = 25–74% Schädigung
 3 = 75–89% Schädigung
 4 = 90–100% Schädigung

ALOMY = Alopecurus myosuroides

AVEFA = Avena fatua

BROTE = Bromus tectorum

SETVI = Setaria viridis

SORHA = Sorghum halepense

Erfindungsgemäße Verbindung	ALOMY	AVEFA	BROTE	SETVI	SORHA
Beispiel 1	4	4	4	4	4
Unbehandelt	0	0	0	0	0
Vergleichsmittel					
Linuron	2	2	0	1	3

Beispiel B

Im Gewächshaus wurden die aufgeführten Pflanzenspezies vor dem Auflaufen mit den aufgeführten Verbindungen in einer Aufwandmenge von 0,3 kg Wirkstoff/ha behandelt. Die Verbindungen wurden zu diesem Zweck als Emulsionen oder Suspensionen mit 500 Litern Wasser/ha gleichmäßig über den Boden versprüht. Hier zeigte drei Wochen nach der Behandlung die erfindungsgemäße Verbindung eine hohe Kulturpflanzenselektivität in Zuckerrüben bei ausgezeichneter Wirkung gegen das Unkraut. Das Vergleichsmittel zeigte nicht die gleichhohe Selektivität.

In der folgenden Tabelle bedeuten:

0 = keine Schädigung

1 = 1 – 24% Schädigung

2 = 25 – 74% Schädigung

3 = 75 – 89% Schädigung

4 = 90 – 100% Schädigung

BEAVX = Beta vulgaris altissima

ABUTH = Abutilon theophrasti

MATCH = Matricaria chamomilla

SOLSS = Solanum sp.

Erfindungsgemäße Verbindung	BEAVX	ABUTH	MATCH	SOLSS
Beispiel 2	1	4	3	3
Unbehandelt	0	0	0	0
Vergleichsmittel				
Diuron	4	3	4	4

Beispiel C

Im Gewächshaus wurden die aufgeführten Pflanzenspezies nach dem Auflaufen mit den aufgeführten Verbindungen in einer Aufwandmenge von 0,1 kg Wirkstoff/ha behandelt. Die Verbindungen wurden zu diesem Zweck als Emulsionen oder Suspensionen mit 500 Litern Wasser/ha gleichmäßig über die Pflanzen versprüht. Hier zeigte zwei Wochen nach der Behandlung die erfindungsgemäße Verbindung eine ausgezeichnete Wirkung gegen das Unkraut. Das Vergleichsmittel zeigte nicht die gleichhohe Wirksamkeit.

In der folgenden Tabelle bedeuten:

0 = keine Schädigung

1 = 1 – 24% Schädigung

2 = 25 – 74% Schädigung

3 = 75 – 89% Schädigung

4 = 90 – 100% Schädigung

ALOMY = Alopecurus myosuroides

AVEFA = Avena fatua

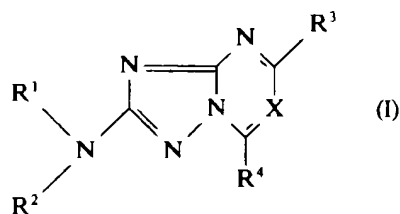
BROTE = Bromus tectorum

SORHA = Sorghum halepense

Erfindungsgemäße Verbindung	ALOMY	AVEFA	BROTE	SORHA
Beispiel 1	3	3	3	3
Unbehandelt	0	0	0	0
Vergleichsmittel				
Diuron	1	1	0	1

Patentansprüche

1. Substituierte 2-Amino-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyrimidine und -triazine der allgemeinen Formel I



in der

R¹ ein Wasserstoffatom, einen C₄–C₂₀-Alkylrest, einen ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch

C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, Amino, C_1-C_4 -Alkylamino, Di- C_1-C_4 -alkylamino, Nitro, Halogen, Cyano oder Phenyl substituierten C_1-C_{20} -Alkylrest, einen C_2-C_{20} -Alkenylrest, einen ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, Amino, C_1-C_4 -Alkylamino, Di- C_1-C_4 -alkylamino, Nitro, Halogen, Cyano oder Phenyl substituierten C_2-C_{20} -Alkylrest, einen ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, Amino, C_1-C_4 -Alkylamino, Di- C_1-C_4 -alkylamino, Nitro, Halogen, Cyano oder Phenyl substituierten C_2-C_{20} -Alkylrest, einen ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, Amino, C_1-C_4 -Alkylamino, Di- C_1-C_4 -alkylamino, Nitro, Trifluormethyl, Halogen, Cyano oder Phenyl substituierten C_3-C_8 -Cycloalkylrest, einen C_4-C_8 -Cycloalkenylrest oder einen ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, Amino, C_1-C_4 -Alkylamino, Di- C_1-C_4 -alkylamino, Nitro, Trifluormethyl, Halogen, Cyano oder Phenyl substituierten C_4-C_8 -Cycloalkenylrest,

R^2 einen C_1-C_{20} -Alkylrest, einen ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, Amino, C_1-C_4 -Alkylamino, Di- C_1-C_4 -alkylamino, Nitro, Halogen, Cyano oder Phenyl substituierten C_1-C_{20} -Alkylrest, einen C_2-C_{20} -Alkenylrest, einen ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, Amino, C_1-C_4 -Alkylamino, Di- C_1-C_4 -alkylamino, Nitro, Halogen, Cyano oder Phenyl substituierten C_2-C_{20} -Alkenylrest, einen ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, Amino, C_1-C_4 -Alkylamino, Di- C_1-C_4 -alkylamino, Nitro, Halogen, Cyano oder Phenyl substituierten C_2-C_{20} -Alkylrest, einen ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, Amino, C_1-C_4 -Alkylamino, Di- C_1-C_4 -alkylamino, Nitro, Trifluormethyl, Halogen, Cyano oder Phenyl substituierten C_3-C_8 -Cycloalkylrest, einen C_4-C_8 -Cycloalkenylrest oder einen ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, Amino, C_1-C_4 -Alkylamino, Di- C_1-C_4 -alkylamino, Nitro, Trifluormethyl, Halogen, Cyano oder Phenyl substituierten C_4-C_8 -Cycloalkenylrest,

R^3 ein Wasserstoffatom, einen C_1-C_4 -Alkylrest, einen Halogen- C_1-C_4 -alkylrest, einen C_1-C_4 -Alkoxyrest, einen Halogen- C_1-C_4 -alkoxyrest, einen C_1-C_4 -Alkoxy- C_1-C_4 -alkylrest, einen C_1-C_4 -Alkylthioest, einen Halogen- C_1-C_4 -alkylthioest, einen C_1-C_4 -Alkylaminorest, einen Di- C_1-C_4 -alkylaminorest, ein Halogenatom, eine Hydroxygruppe, eine Mercaptogruppe oder eine Nitrilgruppe,

R^4 ein Wasserstoffatom, einen C_1-C_4 -Alkoxyrest, einen Halogen- C_1-C_4 -alkoxyrest, einen C_1-C_4 -Alkoxy- C_1-C_4 -alkylrest, einen C_1-C_4 -Alkylthioest, einen Halogen- C_1-C_4 -alkylthioest, einen C_1-C_4 -Alkylaminorest, einen Di- C_1-C_4 -alkylaminorest, ein Halogenatom, eine Hydroxygruppe, eine Mercaptogruppe oder eine Nitrilgruppe,

X ein Stickstoffatom oder eine Gruppe $-CR^5$ und

R^5 ein Wasserstoffatom, einen C_1-C_4 -Alkylrest, einen Halogen- C_1-C_4 -alkylrest, einen C_1-C_4 -Alkoxyrest, einen Halogen- C_1-C_4 -alkoxyrest, einen C_1-C_4 -Alkoxy- C_1-C_4 -alkylrest, einen C_1-C_4 -Alkylthioest, einen Halogen- C_1-C_4 -alkylthioest, einen C_1-C_4 -Alkylaminorest, einen Di- C_1-C_4 -alkylaminorest, ein Halogenatom, eine Hydroxygruppe, eine Mercaptogruppe oder eine Nitrilgruppe bedeuten.

2. Substituierte 2-Amino-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyrimidine und -triazine gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel I

R^1 ein Wasserstoffatom,

R^2 einen verzweigten C_3-C_6 -Alkylrest, einen C_5-C_6 -Cycloalkylrest oder einen Benzylrest,

R^3 einen Methylrest,

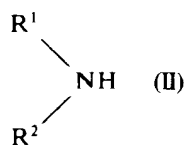
R^4 ein Wasserstoffatom,

X eine Gruppe $-CR^5$ und

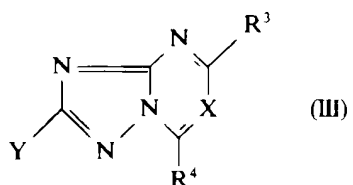
R^5 ein Wasserstoffatom bedeuten.

3. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel I, dadurch gekennzeichnet, daß man

A) Verbindungen der allgemeinen Formel II



in der R^1 und R^2 die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen haben, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel III



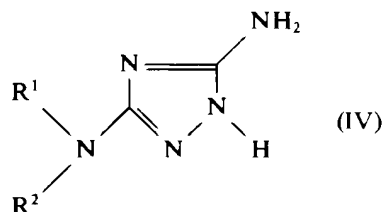
5

in der R³, R⁴ und X die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen haben und Y für ein Halogenatom oder eine Alkylsulfonylgruppe steht, in einem geeigneten Lösungsmittel in Gegenwart eines Katalysators und/oder eines säurebindenden Mittels umgesetzt, oder

10

B) Verbindungen der allgemeinen Formel IV

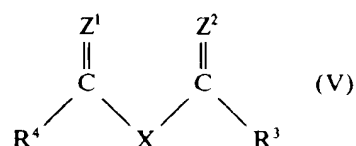
15



20

in der R¹ und R² die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen haben, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel V

25

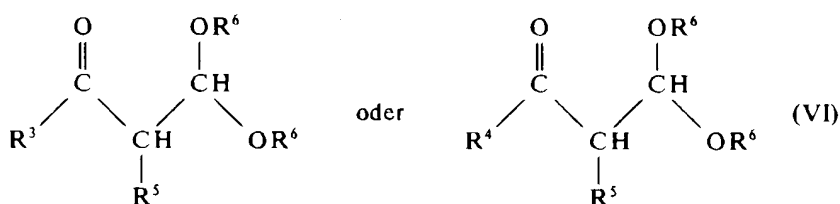


30

in der R³, R⁴ und X die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen haben und Z¹ und Z² für Sauerstoff oder Schwefel stehen, gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungsmittels kondensiert, oder

35

C) Acylacetale der allgemeinen Formeln VI

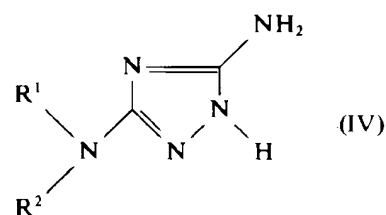


40

45

in denen R³, R⁴ und R⁵ die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen haben und R⁶ für C₁–C₄-Alkyl steht, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel IV

50



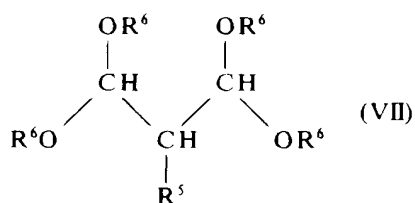
55

60

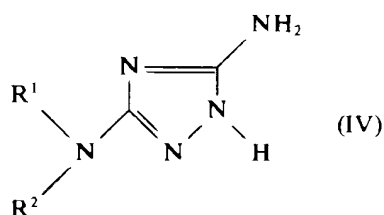
in der R¹ und R² die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen haben, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umgesetzt, wobei Verbindungen der allgemeinen Formel I erhalten werden, bei denen R³ oder R⁴ ein Wasserstoffatom bedeuten und X für eine Gruppe –CR⁵ steht, oder

65

D) Verbindungen der allgemeinen Formel VII

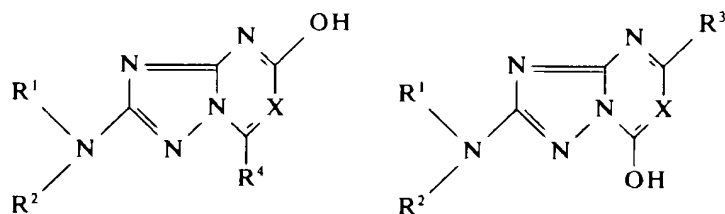


in der R^5 die unter der allgemeinen Formel I angegebene Bedeutung hat und R^6 für $\text{C}_1 - \text{C}_4$ -Alkyl steht, mit Verbindungen der allgemeinen Formel IV

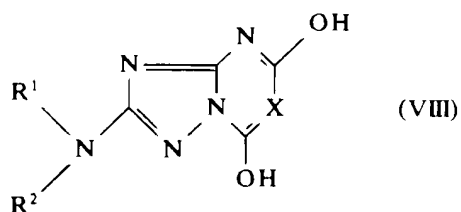


in der R^1 und R^2 die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen haben, gegebenenfalls unter Verwendung eines Verdünnungsmittels, umgesetzt, wobei Verbindungen der allgemeinen Formel I erhalten werden, bei denen R^3 und R^4 ein Wasserstoffatom bedeuten und X für eine Gruppe $-\text{CR}^5$ steht, oder

E) Verbindungen der allgemeinen Formeln VIII

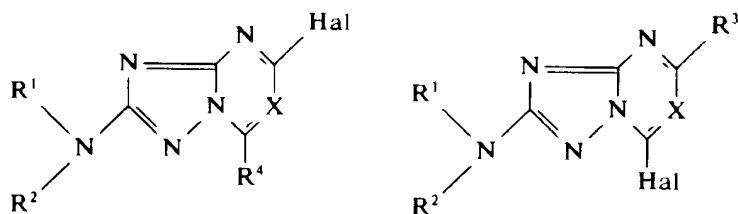


oder

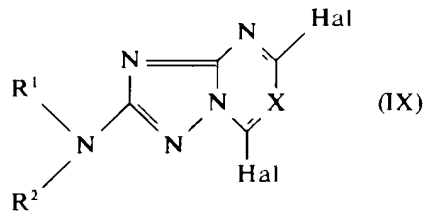


in denen R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und X die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen haben, mit einem Halogenierungsmittel in einem Verdünnungsmittel und gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators umgesetzt, wobei Verbindungen der allgemeinen Formel I erhalten werden, bei denen R^3 und/oder R^4 Halogen bedeuten, oder

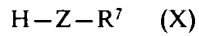
F) Verbindungen der allgemeinen Formeln IX



oder



bei denen R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und X die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen haben und Hal für ein Halogenatom steht, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel X



in der R^7 für C_1-C_4 -Alkyl oder Halogen- C_1-C_4 -alkyl und Z für Sauerstoff oder Schwefel stehen, in einem Lösungsmittel in Gegenwart eines Säureakzeptors umgesetzt, wobei Verbindungen der allgemeinen Formel I erhalten werden, bei denen R^3 und/oder die Gruppe $-Z-R^7$ bedeuten.

4. Mittel mit herbizider Wirkung, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung gemäß den Ansprüchen 1 und 2.
5. Verwendung von Mitteln gemäß dem Anspruch 4 zur Bekämpfung monokotyler und dikotyler Unkrautarten in landwirtschaftlichen Hauptkulturen.
6. Verfahren zur Herstellung von Mitteln mit herbizider Wirkung, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäß den Ansprüchen 1 und 2 mit Träger- und/oder Hilfsstoffen vermischt.

— Leerseite —